

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-003708

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C04B 35/52

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-165220

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.1998

(72)Inventor : MORITA KOICHI  
FUJIWARA HIROMI  
NAKAGAWA YOSHITERU  
KATSUURA MASAMITSU  
FUJIWARA RYOICHI  
AZUHATA TOSHIO

## (54) COATED CARBON MATERIAL, MANUFACTURE THEREOF AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase cell capacity per weight and per volume as a carbon material for lithium battery by coating a part or all of the carbon material to be a core material for which a chamfering treatment is performed with a carbon material for coating formation.

SOLUTION: In the manufacturing of a coated carbon material, a chamfering treatment for a carbon material to be a core material is performed. As a carbon material to be used, particulate natural graphite and artificial graphite are preferable, and graphite with high crystalline property is preferable. For the chamfering treatment, it is especially preferable that a mechanofusion method be performed. The carbon material for which the chamfering treatment is performed is impregnated into heavy oil of a coal system and a petroleum system such as tar and pitch. After heavy oil is separated, the carbon material is washed by organic solvent and the carbon material coated with pitch is obtained. This coated carbon material is carbonized by baking it at about 600 to 2,000° C or is graphitized by baking at about 2,000 to 3,000° C. The baking is performed in a reducing atmosphere and in a nonoxidizing atmosphere or in an inert gas air current.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-3708

(P2000-3708A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 3 2
C 0 4 B 35/52		4/02	D 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		10/40	Z 5 H 0 1 4
10/40		C 0 4 B 35/52	G 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-165220  
(22) 出願日 平成10年6月12日(1998.6.12)

(71) 出願人 000000284  
大阪瓦斯株式会社  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
(72) 発明者 森田 浩一  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内  
(72) 発明者 藤原 裕己  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内  
(74) 代理人 100065215  
弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆炭素材料、その製造方法、ならびにそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム電池用炭素材料として、重量当たりの電池容量のみならず、体積当たりの電池容量をも増大させる炭素材料を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 角取り処理された芯材である炭素材料の一部または全部が、被覆形成用炭素材料により被覆されていることを特徴とする被覆炭素材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】角取り処理された芯材である炭素材料の一部または全部が、被覆形成用炭素材料により被覆されていることを特徴とする被覆炭素材料。

【請求項2】芯材である炭素材料に比して、被覆炭素材料の結晶化度が低い請求項1に記載の被覆炭素材料。

【請求項3】芯材である炭素材料を角取り処理に供した後、被覆形成用炭素材料により被覆することを特徴とする被覆炭素材料の製造方法。

【請求項4】請求項3に記載の方法により得られた被覆炭素材料を炭化焼成することを特徴とする被覆炭素材料の製造方法。

【請求項5】請求項3に記載の方法により得られた被覆炭素材料を黒鉛化焼成することを特徴とする被覆炭素材料の製造方法。

【請求項6】請求項1または2に記載の被覆炭素材料を構成要素とすることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項7】請求項1または2に記載の被覆炭素材料を負極材料とすることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項8】リチウム二次電池が、非水系リチウム二次電池である請求項6または7に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】リチウム二次電池が、リチウムポリマー二次電池である請求項8に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被覆炭素材料とその製造方法、この様な被覆炭素材料を使用するリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年電子機器、情報機器などの携帯用機器類（以下「携帯機器」という）の小型化および軽量化が目覚ましく進行しつつあり、それらを駆動する二次電池が非常に重要な部品となってきた。リチウム二次電池は、軽量かつ高エネルギー密度を有するため、携帯機器の駆動用電源として有望視され、研究開発が活発に進められている。しかしながら、リチウム金属を負極に用いた場合には、充放電サイクルを繰り返すことにより金属リチウム上にデンドライトが生成・成長して、内部短絡を引き起こすため、二次電池化が困難である。また、リチウム金属に代えてリチウム・アルミニウム合金の様なリチウム合金の使用が提案されているが、この場合には、充放電サイクル或いは深い充放電を行うと、合金の偏析などがおこるため、長期的に十分な特性は得られない。

【0003】そこで、炭素材料をホスト材料とし、リチウムイオンの挿入脱離反応を利用した負極を用いた電池が提案され、研究開発が進められ、実用化されてきている。炭素材料を負極に用いるリチウム二次電池では、サイクル特性、安全性などが改善されるものと期待されて

いる。

【0004】しかしながら、炭素材料は、黒鉛から無定形炭素までの幅広い構造乃至形態を有するとともに、それらの物性値或いは炭素の六角網面が形成する微細組織が電極の性能を大きく左右するため、物性値或いは微細組織を規定した種々の炭素材料が提案されている。例えば、特開平4-368778号公報、特開平4-370662号公報、特開平5-94838号公報、特開平5-121066号公報、特開平9-213328号公報などは、芯材となる黒鉛粒子の表面を低結晶性炭素で被覆した炭素材料を提案している。これらの表面改質黒鉛炭素材料は、電解質の分解を抑制するので、電池容量の増加、サイクル特性の改善などに有効である。

【0005】しかしながら、上記の文献に記載された炭素材料では、重量当たりの電池容量は増大したものの、体積当たりの電池容量の改善はほとんど認められない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、リチウム電池用炭素材料として、重量当たりの電池容量のみならず、体積当たりの電池容量をも増大せう炭素材料を提供することを主な目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような従来技術の現状に留意しつつ、研究を重ねた結果、芯材となる粒子状炭素材料（以下「芯材炭素材料」乃至「芯材となる炭素材料」或いは単に「芯材」ということもある）の角を取り除いた後、被覆形成用炭素材料により被覆処理を行う場合には、炭素材料の充填密度を高めることができるので、重量当たりの電池容量のみならず、体積当たりの電池容量をも増大せう炭素材料が得られることを見出した。

【0008】すなわち、本発明は、下記の被覆炭素材料、その製造方法、ならびにそれを用いたリチウム二次電池を提供するものである。

【0009】1. 角取り処理された芯材である炭素材料の一部または全部が、被覆形成用炭素材料により被覆されていることを特徴とする被覆炭素材料。

【0010】2. 芯材である炭素材料に比して、被覆炭素材料の結晶化度が上記請求項1に記載の被覆炭素材料。

【0011】3. 芯材である炭素材料を角取り処理に供した後、被覆形成用炭素材料により被覆することを特徴とする被覆炭素材料の製造方法。

【0012】4. 上記項3に記載の方法により得られた被覆炭素材料を炭化焼成することを特徴とする被覆炭素材料の製造方法。

【0013】5. 上記項3に記載の方法により得られた被覆炭素材料を黒鉛化焼成することを特徴とする被覆炭素材料の製造方法。

【0014】6. 上記項1または2に記載の被覆炭素材

料を構成要素とすることを特徴とするリチウム二次電池。

【0015】7. 上記項1または2に記載の被覆炭素材料を負極材料とすることを特徴とするリチウム二次電池。

【0016】8. リチウム二次電池が、非水系リチウム二次電池である上記項6または7に記載のリチウム二次電池。

【0017】9. リチウム二次電池が、リチウムポリマー二次電池である上記項8に記載のリチウム二次電池。

【0018】本発明によれば、角取り処理した芯材となる炭素材料表面の一部または全部にタール、ピッチなどに由来する被覆用炭素材料が付着するか、或いは表面の一部または全部が該炭素材料により被覆される。本明細書においては、芯材となる炭素材料表面にこのような炭素材料が付着した材料および芯材表面がこのような炭素材料により被覆された材料を「被覆炭素材料」という。

【0019】このような被覆炭素材料をリチウム二次電池の負極材料として採用する場合には、サイクル特性に優れ、高容量(重量あたりおよび体積あたり)で且つ安全性の高いリチウム二次電池を得ることができる。

【0020】本発明による上記の様な被覆炭素材料は、以下の様にして製造される。まず、芯材となる炭素材料の角をとる処理を行う。

【0021】本発明において使用する炭素材料としては、粒子状の天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末、樹脂炭、これらの炭化品・黒鉛化品などが例示される。これらはそれぞれを単独で使用しても良く、或いは2種以上を併用しても良い。2種以上を併用する場合には、予め角取り処理を行った2種以上を混合しても良く、或いは2種以上を混合した後、混合物を角取り処理に供しても良い。角取り処理を行った状態で芯材となるべき炭素材料としては、天然黒鉛および人造黒鉛が、経済性の点から、好ましい。

【0022】未処理状態の炭素材料の粒径は、特に限定されるものではないが、通常0.1~200 $\mu\text{m}$ 程度であり、より好ましくは0.5~150 $\mu\text{m}$ 程度である。また、炭素材料の中心粒径(D50)は、通常1~50 $\mu\text{m}$ 程度であり、より好ましくは5~40 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0023】また、リチウム二次電池の特性改善に寄与する結晶学的特性を考慮すれば、芯材となる炭素材料としては、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔(d002)が0.335~0.340nm程度、(002)面方向の結晶子厚み(Lc)が10nm以上(より好ましくは、40nm以上)、(110)面方向の結晶子厚み(La)が10nm以上(より好ましくは、50nm以上)である結晶性の高い黒鉛材料が好ましい。

【0024】このような炭素材料の角取り処理は、特に限定されるものではないが、例えば、炭素材料を「メカノフュージョン法」として知られる機械的手法により処理する方法、ボールミルを用いて粉碎する方法、粉体を循

環させつつ粉碎するジェットミル法、予め微粉碎した炭素材料を球状に造粒する方法などにより行うことができる。これらの方法の中では、メカノフュージョン法および造粒法がより好ましく、メカノフュージョン法が最も好ましい。

【0025】なお、本発明において、「芯材炭素材料の角をとる」とは、「芯材炭素材料のエッジ部分が機械的に削り取られており、かさ密度およびタップ密度が大きくなっている」ことを意味する。角をとる処理を行った炭素材料のかさ密度は、特に限定されるものではないが、角をとる処理を行う前の炭素材料のかさ密度の1.1倍以上、より好ましくは1.3倍以上になっている。同様に、角をとる処理を行った炭素材料のタップ密度も、特に限定されるものではないが、角をとる処理を行う前の炭素材料のタップ密度の1.1倍以上、より好ましくは1.3倍以上になっている。

【0026】角取り処理後の炭素材料の粒径は、特に限定されるものではないが、通常0.1~150 $\mu\text{m}$ 程度であり、より好ましくは0.5~100 $\mu\text{m}$ 程度である。また、炭素材料の中心粒径(D50)は、通常1~45 $\mu\text{m}$ 程度であり、より好ましくは5~35 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0027】次いで、角取り処理した芯材となる炭素材料をタール、ピッチなどの石炭系或いは石油系の重質油などに好ましくは10~300℃程度で浸漬し、芯材炭素材料を重質油などから分離した後、分離した炭素材料に有機溶媒を加え、好ましくは10~300℃程度で洗浄することにより、ピッチで被覆された炭素材料を得る。

【0028】なお、本発明において、「角取り処理された芯材である炭素材料の一部または全部が、被覆形成用炭素材料により被覆されている」とは、BET法により測定される比表面積値に関与する細孔が、被覆形成用炭素材料に由来する炭素材料により少なくとも部分的に塞がれている状態を意味する。このような状態は、BET法により比表面積を測定した際に、被覆炭素材料の比表面積が、芯材のそれに比して、減少していることにより確認できる。被覆炭素材料の比表面積は、特に限定されるものではないが、通常5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは3 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0029】芯材となる炭素材料の被覆用原料としては、ナフタレン、フェナントレン、アセナフテン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ペリレンなどの芳香族炭化水素；これら芳香族炭化水素を加熱加圧下に重縮合して得られるタール或いはピッチ類；上記の芳香族炭化水素の混合物を主成分とするタール、ピッチ、アスファルト、油類などが例示され、その由来は、石油系および石炭系を問わない。本明細書においては、これらの被覆用原料を単に「(石油系或いは石炭系)重質油」ということがある。被覆用原料としては、タールおよびピッチが特に好ましい。

【0030】角取りした芯材となる炭素材料の被覆操作

は、炭素材料と重質油とを混合し、攪拌処理することにより、行われる。攪拌は、特に限定されず、例えば、ナウタミキサー、リボンミキサー、スクリュウ型ニーダー、万能ミキサーなどを使用する機械的攪拌方法により、行うことができる。攪拌操作は、大気圧下、加圧下、減圧下のいずれの条件で行っても良いが、減圧下で攪拌する場合には、芯材と重質油とのなじみが良好となるので、好ましい。また、加圧下で攪拌を行う場合には、芯材の細孔に重質油が浸入しやすくなるので、より好ましい。

【0031】次いで、上記の様にして得られた被覆炭素材料は、通常、洗浄工程に供される。洗浄工程において使用する溶媒の種類、洗浄時間、洗浄温度などを選択することにより、被覆炭素材料のピッチ被覆層の厚さ、残存ピッチ成分などを調整することができる。洗浄後の被覆炭素材料は、遠心分離、圧縮濾過、重力沈降分離などの公知の手法により、有機溶媒から分離され、乾燥される。得られた乾燥被覆炭素材料は、取り扱いが容易であり、後述する炭化処理、さらには黒鉛化処理を行う場合にも、芯材周囲のピッチ成分が維持され続けて、炭素材料粒子同士が癒着したり或いは凝集したりすることはない。

【0032】前記被覆操作時の炭素材料と重質油との混合比を調整することにより、若干の不利益は生ずることはあるものの、上記の洗浄工程を省略することも可能である。例えば、角取り処理した芯材炭素材料を重質油に好ましくは300～600℃程度で浸漬・保持し、重質油の重縮合反応を促進させつつ、被覆炭素材料を得ることも可能である。但し、この場合には、被覆炭素材料の焼成時に粒子同士が一部癒着或いは凝集したり、或いは芯材に対するピッチ被覆の均一性が損なわれるという不利益を生じることがあり得る。また、角取り処理した芯材炭素材料を重質油に浸漬した後、好ましくは200～600℃程度で炭焼することによっても、被覆炭素材料を得ることができる。この場合には、炭素材料粒子同士の癒着或いは凝集はあまり生じないが、芯材に対するピッチ被覆の均一性が若干損なわれることがある。

【0033】重質油由来の被覆部分が上記で得られた被覆炭素材料中に占める重量比（被覆部分/（芯材＋被覆部分）：以下「被覆比」という）は、0.005～0.3程度であることが好ましく、0.01～0.2程度であることがより好ましい。この場合被覆炭素の膜厚は、0.01～10μm程度の範囲となり、さらに好ましい膜厚は、0.05～5μm程度である。被覆比が0.3を上回る場合には、被覆炭素材料を電池に組み込んだ際に、芯材に由来する低電位部分での容量が減少するので、十分な電池容量を得ることが困難となる。ここに、被覆部分の量は、未焼成の被覆部分（重質油由来）の炭素成分について溶剤分析を行って、求められたキノリン可溶分の量を意味する。

【0034】本発明は、さらに、上記の様にして得られ

た被覆炭素材料を炭化焼成する炭素材料の製造方法、および上記の様にして得られた被覆炭素材料を黒鉛化焼成する炭素材料の製造方法をも提供する。

【0035】被覆炭素材料の焼成においては、乾燥された被覆炭素材料を600～2000℃程度（より好ましくは900～1300℃程度）で焼成することにより、炭化するか、或いは乾燥された被覆炭素材料を2000～3000℃程度（より好ましくは2500～3000℃程度）で焼成することにより、黒鉛化する。

10 【0036】被覆炭素材料の焼成は、還元雰囲気中、不活性ガス気流中、不活性ガス充填密閉空間中、減圧下などの非酸化性雰囲気中で行う。昇温速度は、焼成温度に関わりなく、1～300℃/時間程度の範囲から適宜選択することができ、焼成時間は、6時間～1ヶ月程度の範囲から選択される。昇温は、一定速度で行っても良く、或いは段階的に行っても良い。

【0037】常温から最高到達温度まで減圧下に被覆炭素材料の焼成を行う場合或いは適当な温度以上で、例えば500℃以上の温度域で減圧下に被覆炭素材料の焼成を行う場合には、表面に存在する官能基を除去することができるので、リテンションを低減することができる。

20 【0038】炭化或いは黒鉛化された被覆炭素材料においても、被覆比は、未焼成被覆材料と同様（通常0.005～0.3程度、より好ましくは0.01～0.2程度）であることが好ましい。但し、この場合の被覆部分重量は、焼成により被覆部分の重量のみが減少するものと想定して、未焼成被覆炭素材料重量から焼成被覆炭素材料重量を引いた値である。

30 【0039】本発明は、さらにまた、上記の炭化乃至黒鉛化被覆炭素材料を構成要素とするリチウム二次電池用負極材料、この負極材料を使用するリチウム二次電池、およびこの負極材料を使用する非水系リチウム二次電池をも提供する。

【0040】上記の炭化乃至黒鉛化被覆炭素材料をリチウム二次電池電極用炭素材料として使用する場合には、必要に応じ、分散、解砕、分級などの処理に供した後、適当な粒度に調整する。

40 【0041】角取りを行い、その表面をピッチ成分で被覆された本発明による炭素化／黒鉛化炭素材料をリチウム二次電池負極材料として使用する場合には、充填性が良好であるので、極板の密度を上げることが可能となり、容量の高いリチウム二次電池を得ることができる。また、角部の存在に起因する電解質と有機溶媒との反応が抑制されるので、電解液の分解、炭素材料の破壊などを生じにくくなる。その結果、充放電効率が向上し、電池の安全性も改善されるという利点が得られる。

50 【0042】電極は、公知のバインダーなどと混合した後、集電体上に活物質層を形成する。バインダーとしては、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマー；ポリエチ

レン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系ポリマー；合成ゴム類などを用いることができる。この場合のバインダーの量としては、活物質100重量部に対して、通常3～50重量部程度の範囲であり、より好ましくは5～20重量部程度であり、さらに好ましくは5～15重量部程度である。バインダーの量が多すぎると、電極中の活物質の密度が低下するため、好ましくない。また、バインダーが少なすぎると、電極中の活物質を保持する能力が十分得られず、電極の安定性が低下するため、好ましくない。また、電極を形成する方法としては、活物質とバインダーとを混合したペーストを作製し、ドクターブレード、パーコーターなどにより集電体上に活物質層を形成する方法、或いは活物質とバインダーとを混合したものを成型器などに入れ、プレスなどにより成形体とする方法などが挙げられる。

【0043】また、本願発明によるリチウム二次電池の電解質としては、公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質などを用いることができる。

【0044】これらの中でも、イオン伝導度の観点から、有機電解液が特に好ましい。有機電解液用の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトンなどのエステル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの置換テトラヒドロフラン；ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどのエーテル類；ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチルなどが例示され、これらを単独でまたは混合して使用することができる。また電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化砒酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、塩化アルミン酸リチウムなどのリチウム塩などが例示され、これらの1種或いは2種以上を使用することができる。有機電解液は、上記の溶媒に電解質を溶解することにより、調製される。なお、電解液を調製する際に使用する溶媒および電解質は、上記に例示されたものに限定されないことはいうまでもない。

【0045】無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化リン化合物などが挙げられ、より具体的には、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ などが例示される。

【0046】有機固体電解質には、上記の電解質と電解質の解離を行う高分子とから構成された物質、高分子にイオン解離基を持たせた物質などがある。電解質の解離を行う高分子としては、例えば、ポリエチレンオキサ

イド誘導体および該誘導体を含むポリマー、リン酸エステルポリマーなどがある。上記の非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性極性溶媒との混合物、電解液にポリアクリロニトリルを添加した材料も、使用可能である。さらに、無機固体電解質と有機固体電解質とを併用することも、可能である。

【0047】本発明のリチウム二次電池における正極としては、常法に従って、例えばリチウムを含有する酸化物を正極活物質として用いることができる。正極活物質の具体的な例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、これらの類縁化合物である $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ （ここでMはFe、Co、NiおよびMnのいずれかであり、Nは遷移金属、4B族金属或いは5B族金属を表す）、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、その類縁化合物である $\text{LiMn}_2\text{-xN}_y\text{O}_4$ （ここでNは遷移金属、4B族金属或いは5B族金属を表す）、 $\text{LiVO}_2$ などが挙げられ、これに導電材、バインダーおよび場合によっては、固体電解質などを混合して、正極が形成される。これら各材料の混合比は、活物質100重量部に対して、導電材5～50重量部程度、バインダー1～30重量部程度とすることができる。この様な導電材としては、特に制限されず、公知のカーボンブラック（アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックなど）などの炭素類、グラファイト粉末、金属粉末などを用いることができ。また、バインダーとしても、特に限定されず、公知のポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系ポリマー；合成ゴム類などを用いることができる。

【0048】また電解液を保持するためのセパレーターとしては、公知の電気絶縁性の合成樹脂繊維、ガラス繊維、天然繊維などの不織布あるいは織布、アルミナなどの粉末の成形体などが挙げられる。これらの中でも、合成樹脂であるポリエチレン、ポリプロピレンなどの不織布が品質の安定性などの点から好ましい。これら合成樹脂の不織布には、電池が異常発熱した場合に、セパレーターが熱により溶解して、正極と負極との間を遮断する機能を付加したものがあり、安全性の観点から、これらも好適に使用することができる。セパレーターの厚みは、特に限定されず、必要量の電解液を保持することが可能であり、かつ正極と負極との短絡を防ぐことができればよく、通常0.01～1mm程度であり、好ましくは0.02～0.05mm程度である。

【0049】集電体としては、公知の銅、ニッケル、ステンレス、アルミ、チタンなどの金属の箔状体、メッシュ体、多孔質体などが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0050】

【発明の効果】本発明において、角取り処理した炭素材料、特に結晶度の高い黒鉛系の材料の表面をタール、ピ

ッチなどの石炭系あるいは石油系重質油などで被覆した新規な炭素材料を得ることができる。

【0051】さらに、この様な新規な炭素材料を炭化焼成或いは黒鉛化焼成することにより、サイクル性、安全性などに優れ、且つ充填性にも優れた高容量のリチウム二次電池用負極材料を製造することができる。

【0052】本発明により得られる焼成或いは未焼成の被覆炭素材料を使用して、非水系二次電池或いはポリマー電池を作製する場合には、高容量で、充放電特性と安全性に優れた電池を製造することが可能となる。

【0053】本発明方法は、角取り処理した安価な天然黒鉛、人造黒鉛などを芯材として使用し、被覆材料としても安価なピッチ、タールなどを使用し、その製造方法も簡単であり、量産性にも非常に優れた製造方法であるため、安価な高性能リチウム二次電池用負極材料を得ることができる。

【0054】

【実施例】以下実施例により、発明を具体的に説明する。なお、以下の各実施例における各種の測定は、以下の様にして行った。

【0055】1. 粒径の測定

日機装株式会社製「FRA9220マイクロトラック」を用いて、粒子の中心粒径および粒度分布を測定した。

【0056】2. 被覆比の測定

焼成前の芯材周囲を覆っている重質油由来の炭素成分については、JIS K2425に規定されている方法に準じて溶剤分析を行って、キノリン不溶分(%)を測定し、「100-(キノリン不溶分)」によりキノリン可溶分(%)を算出した。このキノリン可溶分の量が、被覆部分の量である。

【0057】被覆部分/(芯材+被覆部分)の重量比(先に定義した被覆比)は、前述の方法で算出した。

【0058】3. 比表面積の測定

カンタークローム社製「NOVA2000/窒素吸着BET比表面積測定装置」を用いて比表面積を測定した。

【0059】4. 真比重の測定

JIS R7212に規定されている方法に準じて、真比重を測定した。

【0060】5. X線広角回折法による結晶子の大きさの測定

X線広角回折法による結晶子の大きさ(Lc、La)の測定は、公知の方法、すなわち「炭素材料実験技術1 pp55~63 炭素材料学会編(科学技術社)」に記載された方法によって行った。結晶子の大きさを求める形状因子Kは、0.9を用いた。

【0061】6. ラマン分光測定

さらに、炭素材料の表面物性として、514.5nmのアルゴンレーザーを用いたラマン分光測定により観察される2本のピークより、R値を $1360\text{cm}^{-1}/1580\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比として求めた。

【0062】7. かさ密度およびタップ密度の測定

タップ密度計(セイシン企業株式会社製「KYT-3000」)を使用して、100ccのセルを用い、ストロークを50mmとして測定した。タッピング回数0回の密度をかさ密度とし、1200回の密度をタップ密度とした。

【0063】8. 非水系電池の作製ならびに電池特性および極板密度の測定

正極は、一般的には正極材料と導電材およびバインダーとを混合することにより作製される。この場合、導電材としては、カーボンブラック、黒鉛などの炭素材料類または金属粉末、金属ウールなどの金属材料などが適宜使用される。バインダーは、粉末のまま混合することもできるが、分散性をより高め、結着性を向上するために、溶液に分散させたものや、溶解したものを混合する場合もある。また、このようにして溶液に分散或いは溶解したものをを用いた場合には、真空処理あるいは熱処理などの手段によって溶液を取り除く必要がある。さらにバインダーの種類によっては、融点付近の温度で熱処理することにより、さらに結着性を高めることも可能である。

本願実施例では、正極材料にLiCoO<sub>2</sub> 100重量部を用い、導電材としてのアセチレンブラック10重量部およびバインダーとしてPTFE粉末10重量部を混合したものを直径10mmの電極に成形し、正極体を得た。

【0064】負極体は、本願実施例では、次の様にして作製した。

【0065】まず、ピッチ被覆黒鉛を窒素雰囲気中1000℃で1時間焼成し、炭化した。この炭化ピッチ被覆黒鉛95重量部とPVDF(アルドリッチ社製)5重量部とを混合し、液相で均一に攪拌した。得られたスラリーを銅箔上に塗布し、80℃で乾燥した後、この箔をプレス機により5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で圧着した。10mm×10mmの負極体2個を作製した後、200℃で6時間真空乾燥した。

【0066】負極体1個について厚みを測定した後、焼成したピッチ被覆黒鉛とPVDFとの混合物を銅箔から剥がし、銅箔の重量を測定した。極板密度は、(負極体の重量-銅箔の重量)/{(負極体の厚み-銅箔の厚み)×10mm×10mm}により計算した。

【0067】セパレーターとしては、ポリプロピレン不織布を用いた。

【0068】電解液は、1mol/dm<sup>3</sup>のLiClO<sub>4</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒(体積比で1:1)を用いた。

【0069】上記のようにして得られた正極体、負極体、セパレーターおよび電解液を用いて作製したコイン型リチウム二次電池の放電特性を測定した。測定は1mA/cm<sup>2</sup>の定電流充放電下で実施し、放電容量は電池電圧が1.2Vに低下するまでの容量とした。

【0070】9. ポリマー電池の作製および電池特性の測定

負極板は、上記7.と同様にして作製した。

【0071】ポリエチレンオキシド(分子量60万)と $\text{LiClO}_4$ とをアセトニトリルに溶解させ、この溶液をアルゴン雰囲気グローブボックス中でPTFE膜(デュポン社製「テフロン」)上にキャストした後、グローブボックス中25℃で放置して溶媒を蒸発させ、さらに乾燥して固体電解質の $(\text{PF}_6)_3\text{LiClO}_4$ を調製した。

【0072】上記で得られた負極体としての炭化ピッチ被覆黒鉛、正極体としての $\text{LiCoO}_2$ および固体電解質としての $(\text{PF}_6)_3\text{LiClO}_4$ を用いて、フィルム型リチウム二次電池を作製した。

【0073】上記で得られたリチウム二次電池の放電特性を測定した。測定は、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流充放電下で実施し、放電容量は電池電圧が1.2Vに低下するまでの容量とした。

#### 【0074】実施例1

塊状の人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、中心粒径 $D_{50}=20.1\mu\text{m}$ 、粒度分布 $0.1\sim 150\mu\text{m}$ 、 $d_{002}=0.336\text{nm}$ 、 $L_c=100\text{nm}$ 、 $L_a=105\text{nm}$ 、比表面積 $=10.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $R$ 値 $=0.23$ 、真比重 $=2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、かさ密度 $=0.27\text{g}/\text{cc}$ 、タップ密度 $=0.62\text{g}/\text{cc}$ )をメカノフュージョン法(ホソカワミクロン株式会社製メカノフュージョンシステム「AM-20FS」)により2時間処理した。

【0075】処理後の人造黒鉛をSEMで観察したところ、粒子の角が取れていることが確認された。また、かさ密度は $0.43\text{g}/\text{cc}$ であり、タップ密度は $0.90\text{g}/\text{cc}$ であった。

【0076】上記の処理を終えた人造黒鉛50gとあらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ(キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%)100gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、常圧で2時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛1部に対してトルエン1部を加え、攪拌下に80℃で1時間洗浄処理した後、濾過して、精製ピッチ被覆黒鉛を得た。

【0077】得られた精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比、比表面積および真比重を以下の実施例および比較例のそれらとともに、後記表1に示す。キノリン可溶分の値が10.1%であることから、この精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.101である。

【0078】この精製ピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気中1200℃で1時間(昇温速度 $25^\circ\text{C}/\text{hr}$ )焼成し、炭化した。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、48.5gであったので、炭化ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.073である。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に示す。また、この炭化ピッチ被覆黒鉛の粒度分布測定の結果、芯材と同様に $0.1\sim 150\mu\text{m}$ に分布を有することが確認された。

【0079】この炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を後記表2に示す。

【0080】また、電解液として $1\text{mol}/\text{dl}$ の $\text{LiClO}_4$ を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1)を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

【0081】さらに、炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、固体電解質リチウム二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を後記表3に示す。

#### 【0082】実施例2

10 中国産天然黒鉛(中心粒径 $D_{50}=19.6\mu\text{m}$ 、粒度分布 $0.1\sim 150\mu\text{m}$ 、 $d_{002}=0.336\text{nm}$ 、 $L_c=130\text{nm}$ 、 $L_a=150\text{nm}$ 、比表面積 $=5.1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $R$ 値 $=0.20$ 、真比重 $=2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、かさ密度 $=0.32\text{g}/\text{cc}$ 、タップ密度 $=0.72\text{g}/\text{cc}$ )をメカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン株式会社製「AM-20FS」)により2時間処理した。

【0083】処理後の天然黒鉛をSEMで観察したところ、粒子の角が取れていることが確認された。また、かさ密度は $0.47\text{g}/\text{cc}$ 、タップ密度は $1.01\text{g}/\text{cc}$ であった。

20 【0084】上記の処理を終えた天然黒鉛50gとあらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ(キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%)100gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、常圧で2時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛1部に対してトルエン1部を加え、攪拌下に80℃で1時間洗浄処理した後、濾過して、精製ピッチ被覆黒鉛を得た。

【0085】得られた精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比、比表面積および真比重を後記表1に示す。キノリン可溶分の値が9.2%であることから、この精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.092である。

30 【0086】この精製ピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気中1200℃で1時間(昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ )焼成し、炭化した。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、48.5gであったので、炭化ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.062である。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に示す。また、この炭化ピッチ被覆黒鉛の粒度分布測定の結果、芯材と同様に $0.1\sim 150\mu\text{m}$ に分布を有することが確認された。

40 【0087】この炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を後記表2に示す。

【0088】また、電解液として $1\text{mol}/\text{dl}$ の $\text{LiClO}_4$ を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1)を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

【0089】さらに、炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、固体電解質リチウム二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を後記表3に示す。

#### 50 【0090】実施例3



実施例1と同様にして得られた精製ピッチ被覆黒鉛を10 torrの真空下1000℃で1時間(昇温速度50℃/hr)焼成し、真空炭化した。得られた真空炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、48.2gであったので、その被覆比は、0.067である。得られた真空炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に併せて示す。この真空炭化ピッチ被覆黒鉛の粒度分布測定の結果、芯材と同様に0.1~150  $\mu\text{m}$ に分布を有することが確認された。

【0091】この真空炭化ピッチ被覆黒鉛を用いて負極を作製し、その極板密度を測定した。その結果を表2に併せて示す。

【0092】また、電解液として1mol $\text{dm}^{-3}$ の $\text{LiClO}_4$ を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1)を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

#### 【0093】実施例4

実施例1と同様にして得られた精製ピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気中2800℃で1時間焼成し、黒鉛化した。得られた黒鉛化ピッチ被覆黒鉛の重量は、47.4gであったので、その被覆比は、0.052である。

【0094】この黒鉛化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を後記表2に示す。

【0095】また、電解液として1mol $\text{dm}^{-3}$ の $\text{LiClO}_4$ を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒(1:1)を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

#### 【0096】実施例5

実施例1と同様にして得られた角の取れた人造黒鉛50gとあらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ(キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%)20gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、常圧で2時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.286である。

【0097】得られた粗製ピッチ被覆黒鉛を洗浄を行うことなく窒素雰囲気中1200℃で1時間(昇温速度50℃/hr)で焼成し、炭化した。焼成終了後、試料を取り出したところ、生成物は、塊となっていた。生成物の重量は、40.5gであったので、その被覆比は、0.106である。得られた塊状生成物をコーヒーミルで解砕して、粉末状の炭化被覆炭素材料を得た。得られた炭素材料の比表面積、真比重およびR値を表1に併せて示す。

【0098】この炭化ピッチ被覆黒鉛を用いて負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を表2に併せて示す。

【0099】また、電解液として1mol $\text{dm}^{-3}$ の $\text{LiClO}_4$ を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒(1:1)を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

#### 【0100】実施例6

実施例1と同様にして得られた角の取れた人造黒鉛50g、あらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ(キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%)20gおよびタール中油50gを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、10torrの条件で蒸留した。タール中油を回収した後、蒸留を中止し、ピッチ被覆黒鉛を得た。

【0101】得られたピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に併せて示す。このピッチ被覆黒鉛のキノリン可溶分の測定値が6.6%であることから、被覆比は、0.066である。

【0102】このピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気中1200℃で1時間(昇温速度50℃/hr)焼成し、炭化した。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、47.7gであったので、炭化ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.021である。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に示す。

【0103】この炭化ピッチ被覆黒鉛を用いて、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を表2に示す。

【0104】また、電解液として1mol $\text{dm}^{-3}$ の $\text{LiClO}_4$ を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒(1:1)を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

#### 【0105】実施例7

実施例1と同様にして得られた角の取れた人造黒鉛50gとあらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ(キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%)20gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、常圧で2時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛1部に対してトルエン1部を加え、攪拌下に80℃で1時間洗浄処理した後、濾過して、精製ピッチ被覆黒鉛を得た。

【0106】得られた精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比、比表面積および真比重を後記表1に示す。キノリン可溶分の値が20.1%であることから、この精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.201である。

【0107】この精製ピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気中1200℃で1時間(昇温速度50℃/hr)焼成し、炭化した。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、45.9gであったので、炭化ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.130である。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に示す。また、この炭化ピッチ被覆黒鉛の粒度分布測定の結果、芯材と同様に0.1~150  $\mu\text{m}$ に分布を有することが確認された。

【0108】この炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を後記表2に示す。

#### 【0109】実施例8

実施例1と同様にして得られた角の取れた人造黒鉛50g

とあらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ（キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%）200gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、常圧で2時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛1部に対してトルエン0.5部を加え、攪拌下に80℃で1時間洗浄処理した後、濾過して、精製ピッチ被覆黒鉛を得た。

【0110】得られた精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比、比表面積および真比重を後記表1に示す。キノリン可溶分の値が27.4%であることから、この精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.274である。

【0111】この精製ピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気中1200℃で1時間（昇温速度50℃/hr）焼成し、炭化した。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、43.5gであったので、炭化ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.166である。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に示す。また、この炭化ピッチ被覆黒鉛の粒度分布測定の結果、芯材と同様に0.1~150μmに分布を有することが確認された。

【0112】この炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を後記表2に示す。

【0113】また、電解液として1mol/dm<sup>3</sup>のLiClO<sub>4</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（1:1）を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

【0114】実施例9  
人造黒鉛（ロンザ社製「KS-44」、中心粒径D50=20.1μm、粒度分布0.1~150μm、d002=0.336nm、Lc=110nm、La=105nm、比表面積=8.2m<sup>2</sup>/g、R値=0.23、真比重=2.25g/cm<sup>3</sup>、かさ密度=0.27g/cc、タップ密度=0.62g/cc）をボールミル（中央化工機株式会社製、「POTEX-S」：径5mmのアルミナボールを使用）により10時間処理した。

【0115】処理後の人造黒鉛をSEMで観察したところ、人造黒鉛の角が少なくなっていることが確認された。また、かさ密度は0.34g/ccであり、タップ密度は0.75g/ccであった。

【0116】上記で得られた角の取れた人造黒鉛50gとあらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ（キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%）100gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、常圧で2時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛1部に対してトルエン1部を加え、攪拌下に80℃で1時間洗浄処理した後、濾過して、精製ピッチ被覆黒鉛を得た。

【0117】得られた精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比、比表面積および真比重を後記表1に示す。キノリン可溶分の値が9.8%であることから、この精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.098である。

【0118】この精製ピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気

中1200℃で1時間（昇温速度50℃/hr）焼成し、炭化した。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、48.4gであったので、炭化ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.068である。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に示す。また、この炭化ピッチ被覆黒鉛の粒度分布測定の結果、芯材と同様に0.1~150μmに分布を有することが確認された。

【0119】この炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を後記表2に示す。

【0120】また、電解液として1mol/dm<sup>3</sup>のLiClO<sub>4</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（1:1）を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

【0121】実施例10  
人造黒鉛50g（ロンザ社製「KS-44」、中心粒径D50=20.1μm、粒度分布0.1~150μm、d002=0.336nm、Lc=110nm、La=105nm、比表面積=8.2m<sup>2</sup>/g、R値=0.23、真比重=2.25g/cm<sup>3</sup>、かさ密度=0.31g/cc、タップ密度=0.71g/cc）をジェットミル（日本ニューマチック株式会社製、「PJM-100SP」）により処理した。

【0122】処理後の人造黒鉛をSEMで観察したところ、人造黒鉛の角が少なくなっていることが確認された。また、かさ密度は0.31g/ccであり、タップ密度は0.71g/ccであった。

【0123】上記で得られた角の取れた人工黒鉛50gとあらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ（キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%）100gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、常圧で2時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛1部に対してトルエン1部を加え、攪拌下に80℃で1時間洗浄処理した後、濾過して、精製ピッチ被覆黒鉛を得た。

【0124】得られた精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比、比表面積および真比重を後記表1に示す。キノリン可溶分の値が10.5%であることから、この精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.105である。

【0125】この精製ピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気中1200℃で1時間（昇温速度50℃/hr）焼成し、炭化した。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、48.2gであったので、炭化ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.072である。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に示す。また、この炭化ピッチ被覆黒鉛の粒度分布測定の結果、芯材と同様に0.1~150μmに分布を有することが確認された。

【0126】この炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を後記表2に示す。

【0127】また、電解液として1mol/dm<sup>3</sup>のLiClO<sub>4</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネート

との混合溶媒(1:1)を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

#### 【0128】比較例1

人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、中心粒径D50=20.1 $\mu$ m、粒度分布0.1~150 $\mu$ m、d002=0.336nm、Lc=100nm、La=105nm、比表面積=10.8m<sup>2</sup>/g、R値=0.23、真比重=2.25g/cc、かさ密度=0.27g/cc、タップ密度=0.62g/cc) 50gとあらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ(キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%) 100gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、常圧で2時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛1部に対してトルエン1部を加え、攪拌下に80℃で1時間洗浄処理した後、濾過して、精製ピッチ被覆黒鉛を得た。

【0129】得られた精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比、比表面積および真比重を後記表1に示す。キノリン可溶分の値が10.4%であることから、この精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.104である。

【0130】この精製ピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気中1200℃で1時間(昇温速度50℃/hr)焼成し、炭化した。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、48.6gであったので、炭化ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.078である。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に示す。また、この炭化ピッチ被覆黒鉛の粒度分布測定の結果、芯材と同様に0.1~150 $\mu$ mに分布を有することが確認された。

【0131】この炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を後記表2に示す。

【0132】また、電解液として1mol/dl<sup>-3</sup>のLiClO<sub>4</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1)を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

#### \*【0133】比較例2

中国産天然黒鉛(中心粒径D50=19.6 $\mu$ m、粒度分布0.1~150 $\mu$ m、d002=0.336nm、Lc=130nm、La=150nm、比表面積=5.1m<sup>2</sup>/g、R値=0.20、真比重=2.25g/cc、かさ密度=0.32g/cc、タップ密度=0.72g/cc) 50gとあらかじめ一次QIを除去した軟化点80℃のコールタールピッチ(キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分30%) 100gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、200℃、常圧で2時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛1部に対してトルエン1部を加え、攪拌下に80℃で1時間洗浄処理した後、濾過して、精製ピッチ被覆黒鉛を得た。

【0134】得られた精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比、比表面積および真比重を後記表1に示す。キノリン可溶分の値が9.0%であることから、この精製ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.090である。

【0135】この精製ピッチ被覆黒鉛50gを窒素雰囲気中1200℃で1時間(昇温速度50℃/hr)焼成し、炭化した。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の重量は、48.6gであったので、炭化ピッチ被覆黒鉛の被覆比は、0.064である。得られた炭化ピッチ被覆黒鉛の比表面積、真比重およびR値を表1に示す。また、この炭化ピッチ被覆黒鉛の粒度分布測定の結果、芯材と同様に0.1~150 $\mu$ mに分布を有することが確認された。

【0136】この炭化ピッチ被覆黒鉛を使用して、負極を作製し、極板密度を測定した。その結果を後記表2に示す。

【0137】また、電解液として1mol/dl<sup>-3</sup>のLiClO<sub>4</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1)を用いて、非水系二次電池を作製した。その充放電特性測定結果を表2に併せて示す。

#### 【0138】

#### 【表1】

	焼 成 前			焼 成 後			
	被覆比	真比重	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	R 値	被覆比	真比重	比表面積(m <sup>2</sup> /g)
実施例 1	0.101	2.19	2.6	0.67	0.078	2.21	2.2
実施例 2	0.092	2.20	3.0	0.64	0.062	2.22	2.6
実施例 3	0.101	2.19	2.6	0.59	0.067	2.22	2.1
実施例 4	0.101	2.19	2.6	0.32	0.052	2.24	2.1
実施例 5	0.286	—	—	0.38	0.106	2.20	4.9
実施例 6	0.066	2.20	4.1	0.46	0.021	2.24	5.0
実施例 7	0.201	2.19	2.5	0.78	0.110	2.21	2.0
実施例 8	0.274	2.18	2.8	0.86	0.166	2.20	2.1
実施例 9	0.098	2.19	2.7	0.68	0.068	2.21	2.3
実施例 10	0.105	2.19	2.5	0.64	0.072	2.21	2.2
比較例 1	0.104	2.19	2.9	0.68	0.078	2.21	2.3
比較例 2	0.090	2.20	3.0	0.68	0.064	2.22	2.9

#### 【0139】

#### 【表2】

	極板密度	重量基準放電 容量(mAh/g)	体積基準放電 容量(mAh/cc)	充放電効率 (%)
実施例1	1.40	352	493	90.7
実施例2	1.42	365	518	91.9
実施例3	1.39	346	481	91.2
実施例4	1.52	342	520	85.9
実施例5	1.35	344	464	86.1
実施例6	1.41	360	508	87.2
実施例7	1.39	347	482	91.4
実施例8	1.36	342	465	92.3
実施例9	1.31	353	462	90.1
実施例10	1.30	356	463	89.7
比較例1	1.18	355	419	89.9
比較例2	1.17	369	432	90.6

【0140】

【表3】

	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)
実施例1	341	87.1
実施例2	352	89.5

【0141】

【実施例および比較例で得られた結果についての考察】  
特に表2に示す結果から、芯材である黒鉛粒子の角をとる処理を行った後被覆処理を行うことにより、リチウム二次電池負極の極板密度が著しく改善されていることが明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者 中川 喜照  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内  
(72)発明者 勝浦 将光  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内  
(72)発明者 藤原 良一  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 小豆畑 利夫  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内  
Fターム(参考) 4G032 AA04 AA09 BA04 GA02  
5H003 AA02 BA01 BB02 BC05 BC06  
5H014 AA02 BB01 CC01 EE07 EE10  
HH00  
5H029 AJ03 AK03 AL06 AM03 AM16  
CJ02 CJ21 EJ04 EJ05